#### WELTORGANISATION FUR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Buro

**A1** 

**PCT** INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 97/39053

C08K 5/5313, 5/34, C08L 67/00

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

23. Oktober 1997 (23.10.97)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP97/01664

(22) Internationales Anmeldedatum:

furt am Main (DE).

2. April 1997 (02.04.97)

(30) Prioritätsdaten:

196 14 424.8

12. April 1996 (12.04.96)

DE

(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, JP, KR, NO, SG, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): JENEWEIN, Elke [DE/DE]; Maienstrasse 15, D-86368 Gersthofen (DE). KLEINER, Hans-Jerg [DE/DE]; Altkönigstrasse 11a, D-61476 Kronberg (DE). WANZKE, Wolfgang [DE/DE]; Mendelstrasse 11a, D-86405 Meitingen (DE). BUDZINSKY, Winfried [DE/DE]; Robert-Stolz-Strasse 44, D-65812 Bad Soden (DE).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): CLARI-

ANT GMBH [DE/DE]; Bruningstrasse 50, D-65929 Frank-

- (54) Title: SYNERGISTIC FLAME PROTECTION AGENT COMBINATION FOR THERMOPLASTIC POLYMERS
- (54) Bezeichnung: SYNERGISTISCHE FLAMMSCHUTZMITTEL-KOMBINATION FÜR THERMOPLASTISCHE POLYMERE

#### (57) Abstract

The present invention relates to a synergistic flame protection agent combination for thermoplastic polymers, preferably technical plastics, especially for polyesters, containing as component A a phosphinic acid salt of the formulae (I) defined in the description and/or diphosphinic acid salt of the formula (II) and/or their polymers and as component B a nitrogen compound of the formulae (III) to (VIII) defined in the description or a mixture of the compounds corresponding to said formulae.

Die vorliegende Ersindung bezieht sich auf eine synergistische Flammschutzmittel-Kombination für thermoplastische Polymere, bevorzugt technische Kunststoffe, insbesondere für Polyester, die als Komponente A ein Phosphinsäuresalz der in der Beschreibung definierten Formeln (I) und/oder ein Diphosphinsäuresalz der Formel (II) und/oder deren Polymere enthält, und die als Komponente B eine Stickstoffverbindung der in der Beschreibung definierten Formel (III) bis (VIII) oder ein Gernisch der durch die Formeln bezeichneten Verbindungen enthält.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AMAUNA BEBBBBBBBBBBBBBBBBBBBBBBBBBBBBBBBBBBB	Albenian Armanian Octamation Octamation Armanian Areatolism Acertolism Acertolism Benica-Hersegovico Bethian Conco Schweiz Cote d'Ivoire Kongo Schweiz Chino Kuto Trechechicche Republik Deutschlead	Manage de la	Spenien Finalend Frankreich Order Vereiniges Königreich Georgien Ghese Guinze Grischenland Ungens Briend Ionel Iohend Italian Icpen Kealn Kingisten Demokratische Volumepublik Koze Republik Koze Konceleten St. Lucio Liechtenotein	STULVES SEEKELONING OF SEEKEL	Leastro Licaren Luxemburg Lettland Mancoo Republik Moldon Malogoskar Die ehemolige jugoslowische Republik Massalunian Mali Mangolei Mancounian Molowi Mentro Niger Niederlande Norwegen Neurseland Polen Portugal Ruminien Ruminien Ruminien Ruminien Sudan	E E E E E E E E E E E E E E E E E E E	Stownhai Senegal Swedlead Technid Togo Technidisten Turbesiten Turbesi Triaded and Tobego Ulumine Upendo Versiniste Storten von Amerika Uobeldeten Vienem Jugoslowien Zimbebese
			St Lucio				
		_	Liechtenotein				
DIX	Dûnemerk	LIX	Sri Lonko	SE	Schweden		
1313	Botkend	LE	Liberia	SG	Singapur		

#### Beschreibung

Synergistische Flammschutzmittel-Kombination für thermoplastische Polymere

Die Erfindung betrifft eine synergistische Flammschutzmittel-Kombination, die Calcium-, Aluminium- oder Zinkphosphinate und bestimmte synergistisch wirkende stickstoffhaltige Verbindungen enthält.

Polymere werden häufig dadurch flammwidrig ausgerüstet, daß man diesen phosphorhaltige oder halogenhaltige Verbindungen oder Gemische davon zusetzt. Auch Gemische von phosphor- und stickstoffhaltigen Verbindungen werden oft als Flammhemmer verwendet.

Alkalisalze von Phosphinsäuren sind bereits als flammhemmende Zusätze für Polyester vorgeschlagen (DE-A-2 252 258). Sie müssen in Mengen bis zu 30 Gew.-% eingebracht werden und haben zum Teil einen ungünstigen korrosionsfördernden Einfluß auf die Verarbeitungsmaschinen.

Weiterhin sind die Salze von Phosphinsäuren mit einem Alkalimetall oder einem Metall aus der zweiten oder dritten Haupt- oder Nebengruppe des Periodensystems zur Herstellung flammwidriger Polyamid-Formmassen eingesetzt worden, Insbesondere die Zinksalze (DE-A-2 447 727).

Calcium- und Aluminiumphosphinate haben sich in Polyestern als besonders wirksam erwiesen (EP-A-699 708). Allerdings ist die Herstellung dieser Phosphinate im technischen Maßstab relativ aufwendig und teuer, was die Einsatzmöglichkeiten der Produkte als Flammhemmer für Kunststoffe sehr stark limitiert.

Auch Kombinationen der genannten Phosphinsäuresalze mit den Stickstoffbasen Melamin, Dicyandiamid und Guanidin sind als Flammhemmer für verschiedene Kunststoffe vorgeschlagen worden (EP-A-6 568). Dabei wurden Mischungen mit bestimmten molaren Mengenverhältnissen von Phosphor und Stickstoff als besonders wirksame Flammhemmer gefunden.

Die genannten Stickstoffverbindungen wirken sich jedoch sehr nachteilig auf das Eigenschaftsbild der Kunststoffe aus oder sind in bestimmten Kunststoffen (z. B. Polyester und Polyamid) schlecht oder gar nicht verarbeitbar. Nachteilig sind z. B. mangelnde Temperaturstabilität, zu hohe Flüchtigkeit, starke Basizität und mangelnde Verträglichkeit mit dem Kunststoff.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß bestimmte Stickstoffverbindungen mit höherer Temperaturstabilität und geringerer Flüchtigkeit, trotz z. T. niedrigeren Stickstoffgehalts als bei den in EP-A-6 568 genannten, in Kombination mit Calcium-, Aluminium- und Zinkphosphinaten eine besonders gute Flammschutzwirkung zeigen und sich mit thermoplastischen Kunststoffen gut verarbeiten lassen. Die Mischungen dieser Stickstoffverbindungen mit den Ca-, Al- und Zn-phosphinaten ergeben durch synergistische Wirkung eine deutlich preiswertere Flammschutzausrüstung für thermoplastische Polymere, insbesondere für Polyester, als die Phosphinate allein.

Gegenstand der Erfindung ist somit eine synergistische Flammschutzmittel-Kombination für thermoplastische Polymere, insbesondere für Polyester, die als Komponente A ein Phosphinsäuresalz der Formel (I) und/oder ein Diphosphinsäuresalz der Formel (II) und/oder deren Polymere enthält,

$$\begin{bmatrix} R^1 & 0 \\ P & 0 \end{bmatrix}_{m} \qquad (1)$$

worin

 $R^1$ ,  $R^2$   $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, vorzugsweise  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, linear oder verzweigt, z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl; Phanyl;

C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylen, linear oder verzweigt, z.B. Methylen, Ethylen, n-Propylen, iso-Propylen, n-Butylen, tert.-Butylen, n-Pentylen, n-Octylen, n-Dodecylen;

C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylen, z.B. Phenylen, Naphthylen; -Alkylarylen, z.B. Methylphenylen, Ethyl-phenylen, tert.-Butylphenylen, Methyl-naphtthylen, Ethyl-naphthylen, tert.-Butylnaphthylen; -Arylalkylen, z.B. Phenylmethylen, Phenyl-ethylen, Phenyl-propylen, Phenyl-butylen;

M Calcium-, Aluminium-, Zink-, vorzugsweise Aluminium-lonen;

m 2 oder 3;

n 1 oder 3;

x 9 oder 2

bedeuten,

und die als Komponente B eine Stickstoffverbindung der Formel (III) bis (VIII)

oder ein Gemisch der durch die Formeln bezeichneten Verbindungen enthält,

$$O = \bigvee_{N = 10}^{R^7} \bigvee_{N = 10}^{R^8} O$$

$$(VI)$$

$$\begin{bmatrix} & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & &$$

$$\begin{array}{c|c}
R & OH \\
N & OH \\
N & OH
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
R & OH \\
N & OH
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
R & OH \\
N & OH
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
OH \\
OH
\end{array}$$

worin  $\mathbb{R}^4$ ,  $\mathbb{R}^5$  und  $\mathbb{R}^6$  folgende Bedeutung haben können: Wasserstoff,  $\mathbb{C}_1\text{-}\mathbb{C}_8$ -Alkyl,  $\mathbb{C}_5\text{-}\mathbb{C}_{16}\text{-}\mathbb{C}_9$ -Cycloalkyl oder -Alkylcycloalkyl, möglicherweise substituiert mit einer Hydroxy- oder einer  $\mathbb{C}_1\text{-}\mathbb{C}_4$ -Hydroxyalkyl-Funktion,  $\mathbb{C}_2\text{-}\mathbb{C}_8$ -Alkenyl,  $\mathbb{C}_1\text{-}\mathbb{C}_8$ -Alkoxy, -Acyl, -Acyloxy,  $\mathbb{C}_6\text{-}\mathbb{C}_{12}\text{-}$ Aryl sowie -O- $\mathbb{R}^4$  und -N( $\mathbb{R}^4$ ) $\mathbb{R}^5$  (ausgenommen Melamin,  $\mathbb{R}^4$  bis  $\mathbb{R}^6$  = H) bzw. N-alicyclisch oder N-aromatisch. N-alicyclisch bezeichnet in diesem Fall ringförmige N-Verbindungen wie Pyrrolidin, Piperidin, Imidazolidin, Piperazin usw., N-aromatisch bezeichnet heteroaromatische Ringverbindungen wie Pyrrol, Pyridin, Imidazol, Pyrazin usw..

 $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$  und  $R^{11}$  kennzeichnen die gleichen Gruppen wie  $R^4$  bis  $R^6$ , mit Ausnahme der Substituenten -N( $R^4$ ) $R^5$ , N-alicyclisch und N-aromatisch.

Im folgenden bezeichnet der Begriff "Phosphinsäuresalz" Salze der Phosphinund Diphosphinsäuren und deren Polymere.

Die Phosphinsäuresalze, die in wäßrigem Medium hergestellt werden, sind im wesentlichen monomere Verbindungen. In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen können unter Umständen auch polymere Phosphinsäuresalze entstehen.

Geeignete Phosphinsäuren als Bestandteil der Phosphinsäuresalze sind beispielsweise:

Dimethylphosphinsäure, Ethyl-methylphosphinsäure, Diethylphosphinsäure, Methyl-n-propyl-phosphinsäure, Methan-di(methylphosphinsäure), Benzol-1,4-

(dimethylphosphinsäure), Methyl-phenyl-phosphinsäure, Diphenylphosphinsäure.

Die Salze der Phosphinsäuren gemäß der Erfindung können nach bekannten Methoden hergestellt werden, die in der EP-A-699 708 näher beschrieben sind. Die Phosphinsäuren werden dabei in wäßriger Lösung mit Metallcarbonaten, Metallhydroxiden oder Metalloxiden umgesetzt.

# Polymere im Sinne der Erfindung sind:

- 1. Polymere von Mono- und Diolefinen, beispielsweise Polypropylen, Polyisobutylen, Polybutylen, Polybuten-1, Polyisopropren oder Polybutadien sowie Polymerisate von Cycloolefinen wie z.B. von Cyclopenten oder Norbornen; ferner Polyethylen (das gegebenenfalls vernetzt sein kann); z.B. Polyethylen hoher Dichte (HDPE), Polyethylen hoher Dichte und hoher Molmasse (HDPE-HMW), Polyethylen hoher Dichte und ultrahoher Molmasse (HDPE-UHMW), Polyethylen mittlerer Dichte (MDPE), Polyethylen niederer Dichte (LDPE), lineares Polyethylen niederer Dichte (LDPE), verzweigtes Polyethylen niederer Dichte (VLDPE).
  - 2. Mischungen der unter 1) genannten Polymeren, z.B. Mischungen von Polypropylen mit Polyisobutylen, Polypropylen mit Polyethylen (z.B. PP/HDPE, PP//LDPE) und Mischungen verschiedener Polyethylentypen (z.B. LDPE/HDPE).
  - 3. Copolymere von Mono- und Diolefinen untereinander oder mit anderen Vinylmonomeren, wie z.B. Ethylen-Propylen-Copolymere, lineares Polyethylen niederer Dichte (LLDPE) und Mischungen desselben mit Polyethylen niederer Dichte (LDPE), Propylen-Buten-1-Copolymere, Propylen-Isobutylen-Copolymere, Ethylen-Buten-1-Copolymere usw. Ferner Ethylen-Alkylacrylat-Copolymere, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere und deren Copolymere mit Kohlenstoffmonoxid, ethylen-Vinylacetat-Copolymere und deren Salze (Ionomere), sowie Terpolymere von Ethylen mit Propylen und einem Dien, wie Hexadien, Dicyclopentadien oder Ethylidennorbornen; ferner Mischungen solcher Copolymere untereinander und mit unter 1) genannten Polymeren, z.B. Polypropylen/Ethylen-untereinander und mit unter 1) genannten Polymeren, z.B. Polypropylen/Ethylen-

Propylen-Copolymere, LDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, LDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymere, LLDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, LLDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymere und alternierend oder statistisch aufgebaute Polyalkylen/Kohlenstoffmonoxid-Copolymere und deren Mischungen mit anderen Polymeren wie z.B. Polyamiden.

- 4. Polystyrol, Poly(p-methylstyrol), Poly-(α-methylstyrol).
- 5. Copolymere von Styrol oder α-Methylstyrol mit Dienen oder Acrylderivaten, wie z.B. Styrol-Butadien, Styrol-Acrylnitril, Styrol-Alkylmethacrylat, Styrol-Butadien-Alkylacrylat und -methacrylat, Styrol-Maleinsäureanhydrid, Styrol-Acrylnitril-Methacrylat; Mischungen von hoher Schlagzähigkeit aus Styrol-Copolymeren und einem anderen Polymer, wie z.B. einem Polyacrylat, einem Dien-Polymeren oder einem Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren; sowie Block-Copolymere des Styrols, wie z.B. Styrol-Butadien-Styrol, Styrol-Isopren-Styrol, Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol oder Styrol-Ethylen/Propylen-Styrol.
- 6. Pfropfcopolymere von Styrol oder α-Methylstyrol, wie z.B. Styrol auf Polybutadien, Styrol auf Polybutadien-Styrol- oder Polybutadien-Acrylnitril-Copolymere, Styrol und Acrylnitril (bzw. Methacrylnitril) auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Methylmethacrylat auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureanhydrid auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid oder Maleinsäureimid auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureimid auf Polybutadien; Styrol und Alkylacrylate bzw. Alkylmethacrylate auf Polybutadien, Styrol und Acrylnitril auf Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren, Styrol und Acrylnitril auf Polyalkylacrylaten oder Polyalkylmethacrylaten, Styrol und Acrylnitril auf Acrylat-Butadien-Copolymeren, sowie deren Mischungen mit den unter 5) genannten Copolymeren, wie sie z.B. als sogenannte ABS-, MBS-, ASA- oder AES-Polymere bekannt sind.
  - 7. Halogenhaltige Polymere, wie z.B. Polychloropren, Chlorkautschuk, chloriertes und bromiertes Copolymer aus Isobutylen-Isopren (Halobutylkatschuk), chloriertes oder chlorsulfoniertes Polyethylen, Copolymere von Ethylen und

chloriertem Ethylen, Epichlorhydrinhomo- und -copolymere, insbesondere Polymere aus halogenhaltigen Vinylverbindungen, wie z.B. Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylidenfluorid; sowie deren Copolymere, wie Vinylchlorid-Vinylidenchlorid, Vinylchlorid-Vinylacetat oder Vinylidenchlorid-Vinylacetat.

- 8. Polymere, die sich von a,ß-ungesättigten Säuren und deren Derivaten ableiten, wie Polyacrylate und Polymethacrylate, mit Butylacrylate schlagzäh modifizierte Polymethylmethacrylate, Polyacrylamide und Polyacrylnitrile.
- 9. Copolymere der unter 8) genannten Monomeren untereinander oder mit anderen ungesättigten Monomeren, wie z.B. Acrylnitril-Butadien-Copolymere, Acrylnitril-Alkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril-Alkoxyalkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril-Vinylhalogenid-Copolymere oder Acrylnitril-Alkylmethacrylat-Butadien-Terpolymere.
- 10. Polymere, die sich von ungesättigten Alkoholen und Aminen bzw. deren Acylderivaten oder Acetalen ableiten, wie Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, -stearat, -benzoat, -maleat, Polyvinylbutyral, Polyallylphthalat, Polyallylmelamin; sowie deren Copolymere mit in Punkt 1 genannten Olefinen.
- 11. Polyacetale, wie Polyoxymethylen, sowie solche Polyoxymethylene, die Comonomere, wie z.B. Ethylenoxid, enthalten; Polyacetale, die mit thermoplastischen Polyurethanen, Acrylaten oder MBS modifiziert sind.
- 12. Polyphenylenoxide und -sulfide und deren Mischungen mit Styrolpolymeren oder Polyamiden.
- 13. Polyamida und Copolyamida, die sich von Diaminen und Dicarbonsäuren und/oder von Aminocarbonsäuren oder den entsprechenden Lactamen ableiten, wie Polyamid 4, Polyamid 6, Polyamid 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, Polyamid 11, Polyamid 12, aromatische Polyamide ausgehend von m-Xylol, Diamin und Adipinsäure; Polyamide, hergestellt aus Hexamethylendiamin und Iso- und/oder

Terephthalsäure und gegebenenfalls einem Elastomer als Modifikator, z.B. Poly-2,4,4-trimethylhexamethylen-terephthalamid oder Poly-m-phenylen-isophthalamid. Block-Copolymere der vorstehend genannten Polyamide mit Polyolefinen, Olefin-Copolymeren, Ionomeren, oder chemisch gebundenen oder gepfropften Elastomeren; oder mit Polyethern, wie z.B. mit Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder Polytetramethylenglykol. Ferner mit EPDM oder ABS modifizierte Polyamide oder Copolyamide; sowie während der Verarbeitung kondensierte Polyamide ("RIM-Polyamidsysteme").

- 14. Polyhamstoffe, Polyimide, Polyamidimide, Polyetherimide, Polyesterimide, Polyhydantoine und Polybenzimidazole.
- 15. Polyester, die sich von Dicarbonsäuren und Dialkoholen und/oder von Hydroxycarbonsäuren oder den entsprechenden Lactonen ableiten, wie Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Poly-1,4-dimethylolcyclohexanterephthalat, Polyhydroxybenzoate, sowie Block-Polyether-ester, die sich von Polyethern mit Hydroxylendgruppen ableiten; femer mit Polycarbonaten oder MBS modifizierte Polyester.
- 16. Polycarbonate und Polyestercarbonate.
- 17. Polysulfone, Polyethersulfone und Polyetherketone.
- 18. Mischungen (Polyblends) der vorgenannten Polymeren, wie z.B. PP/EPDM, Polyamid/EPDM oder ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/Acrylate, POM/thermoplastisches PUR, PC/thermoplastisches PUR, POM/Acrylat, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 und Copolymere.

Die Menge des den Polymeren zuzusetzenden Phosphinsäuresalzes der allgemeinen Formel I oder des Diphosphinsäuresalzes der Formel II kann innerhalb weiter Grenzen variieren. Im allgemeinen verwendet man 1 bis 30

Gew.-%, bezogen auf das fertige Polymercompound. Die optimale Menge hängt von der Natur des Polymeren, der Art der Komponente B und vom Typ des eingesetzten Phosphinsäuresalzes selbst ab und kann durch Versuche leicht bestimmt werden. Bevorzugt sind 3 bis 20, insbesondere 5 bis 15 Gew.-%.

Die Phosphinsäuresalze gemäß der Erfindung können je nach Art des verwendeten Polymeren und der gewünschten Eigenschaften in verschiedener physikalischer Form angewendet werden. So können die Phosphinsäuresalze z.B. zur Erzielung einer besseren Dispersion im Polymeren zu einer feinteiligen Form vermahlen werden. Falls erwünscht können auch Gemische verschiedener Phosphinsäuresalze eingesetzt werden.

Die Phosphinsäuresalze gemäß der Erfindung sind thermisch stabil, zersetzen die Polymeren weder bei der Verarbeitung noch beeinflußen sie den Herstellprozess der Kunststoff-Formmasse. Die Phosphinsäuresalze sind unter Herstellungs- und Verarbeitungsbedingungen für Polymere nicht flüchtig.

Als Komponente B enthält die synergistische Flammschutzmittel-Kombination eine Stickstoffverbindung der Formel (III) bis (VIII) oder ein Gemisch der durch die Formeln bezeichneten Verbindungen. Formel (VII) kennzeichnet Addukte der Triazinverbindungen (III) (einschließlich Melamin) mit geeigneten Säuren, wobei m und n jeweils 1 oder 2 sein können.

Beispiele für solche Verbindungen sind Melamincyanurat, Melaminphosphat, Melaminpyrophosphat, Melamindiborat usw.

Ebenfalls als Komponente B eingesetzt werden können oligomere Ester des Tris(hydroxyethyl)isocyanurats mit aromatischen Polycarbonsäuren, wie sie in der EP-A-584 567 beschrieben sind.

Bevorzugte Stickstoffverbindungen im Sinne der Erfindung sind Benzoguanamin (Formel III,  $\mathbb{R}^4$  = Phenyl,  $\mathbb{R}^5$  =  $\mathbb{R}^6$  = -NH<sub>2</sub>), Tris(hydroxyethyl)isocyanurat

(Formel IV,  $R^7 = R^8 = R^9 = -CH_2-CH_2-OH$ ), Allantoin (Formel V,  $R^7 = R^8 = R^9 = R^{10} = R^{11} = H$ ), Glycoluril (Formel VI,  $R^7 = R^8 = R^9 = R^{10} = H$ ) sowie Melamincyanurat, Melaminphosphat, Dimelaminphosphat und Melaminpyrophosphat (alle Typ Formel VII) und Harnstoffcyanurat (Typ Formel VIII).

Die als Komponente B eingesetzten Stickstoffverbindungen werden, z. T. Industriell, nach bekannten Verfahren hergestellt.

Die Menge der den Polymeren zuzusetzenden Stickstoffverbindung (Komponente B) kann innerhalb weiter Grenzen variieren. Im allgemeinen verwendet man 1 bis 30 Gew.-% bezogen auf das fertige Polymercompound. Die optimale Menge hängt von der Natur des Polymeren, der Art des eingesetzten Phosphinats (Komponente A) sowie vom Typ der Stickstoffverbindung selbst ab und kann durch Versuche leicht bestimmt werden. Bevorzugt sind 3 bis 20, insbesondere 5 bis 15 Gew.-%.

Bevorzugte thermoplastische Polymere sind technische Kunststoffe wie z.B. Polystyrol-HI (mit erhöhter Schlagzähigkeit, s. Polymere unter Pkt. 5), Polyphenylenether, Polyamide, Polyester, Polycarbonate und Blends bzw. Polyblends wie ABS oder PC/ABS.

Besonders bevorzugte Polymere für die Verwendung der erfindungsgemäßen synergistischen Flammschutzmittel-Kombination sind Polyester. Dies sind Polymere, die sich wiederholende, über eine Estergruppe verbundene Einheiten in der Polymerkette enthalten. Besonders geeignete Polyester sind beispielsweise in "Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, ed. Barbara Elvers, Vol. 21 A, Kapitel 'Polyesters' (S. 227-251), VCH, Weinheim-Basel-Cambridge-New York 1992" beschrieben, worauf ausdrücklich Bezug genommen wird.

Die flammhemmenden Komponenten A und B können in Kunststoff-Formmassen eingearbeitet werden, indem z. B. alle Bestandteile als Pulver und/oder Granulat in einem Mischer vorgemischt und anschließend in einem Compoundieraggregat (z. B. einem Doppelschneckenextruder) in der Polymerschmelze homogenisiert werden. Die Schmelze wird üblicherweise als Strang abgezogen, gekühlt und granuliert. Die Komponenten A und B können auch separat über eine Dosieranlage direkt in das Compoundieraggregat eingebracht werden.

Es ist ebenso möglich, die flammhemmenden Zusätze A und B einem fertigen Polymergranulat beizumischen und die Mischung direkt auf einer Spritzgußmaschine zu Formteilen zu verarbeiten.

Bei Polyestern beispielsweise können die flammhemmenden Zusätze A und B auch bereits während der Polykondensation in die Polyestermasse gegeben werden.

Den Formmassen können neben den flammhemmenden Komponenten A und 8 auch Füll- und Verstärkungsstoffe wie Glasfasern, Glaskugeln oder Mineralien wie Kreide zugesetzt werden. Zusätzlich können die Formmassen noch andere Zusätze wie Antioxidantien, Lichtschutzmittel, Gleitmittel, Farbmittel, Nukleierungsmittel oder Antistatika enthalten. Beispiele für die verwendbaren Zusätze sind in der EP-A-584 567 angegeben.

Die flammwidrigen Kunststoffmassen, Insbesondere die Polyesterformmassen, eignen sich zur Herstellung von Formkörpern, Filmen Fäden und Fasern, z. 8. durch Spritzgießen, Extrudieren oder Verpressen.

### Beispiele

# 1. Eingesetzte Komponenten

Handelsübliche Polymere (Granulat):

Polybutylenterephthalat (PBT-GV): Celanex 2300 GV1/30 (Fa. Hoechst Celanese,

USA) enthält 30 % Glasfasern.

(PBT): Celanex 2500 (Fa. Hoechst Celanese, USA)

enthält keine Füll-bzw. Verstärkungsstoffe.

Polyethylenterephthalat (PET-GV): Impet 2600 GV1/30 (Fa. Hoechst AG, D)

enthält 30 % Glasfasern.

(PET): Polyclear 7 86 (Fa. Trevira GmbH, D)

enthält keine Füll- bzw. Verstärkungsstoffe.

Polyamid 6 (PA 6): Durelhan B29 (Fa. Bayer AG, D)

enthält keine Füll- bzw. Verstärkungsstoffe

ABS-Polymer. Novodur P2X (Fa. Bayer AG, D)

enthält keine Füll-bzw. Verstärkungsstoffe.

Polypropylen (PP): Hostalen PPU 1080 (Fa. Hoechst AG, D)

Flammschutzmittelkomponenten (pulverförmig)

Aluminiumsalz der Dimethylphosphinsäure, im folgenden als DMPAL bezeichnet Aluminiumsalz der Methylethylphosphinsäure, im folgenden als MEPAL bezeichnet Aluminiumsalz der Methylpropylphosphinsäure, im folgenden als MPPAL bezeichnet

Stickstoffnaltige Synergisten (pulverförmig):

Allantoin (Soc. Francaise Hoachst, F)

Benzoguanamin (Fa. SKW, D)

Glycoluril (Sec. Francaise Hoechst, F)

Hamstoffcyanurat (Chemie Linz, A)

14

Melamincyanural (Fa. DSM, NL)

Melaminphosphal (Fa. DSM, NL)

TPS-THEIC = oligomerer Terephthalsäureester des Tris(hydroxyethyl)isocyanurats

(nach EP-OS 584 562)

## Antioxidantien:

AO 1: Hostanox O 10 (Fa. Hoechst AG, D)

AO 2: Hostanox PAR 24 (Fa. Hoechst AG, D)

### Gleitmittel:

GL: Hoechst-Wachs E (Fa. Hoechst AG, D)

2. Herstellung, Verarbeitung und Prüfung von flammhemmenden Polymerformmassen

Die Flammschutzmittelkomponenten wurden in dem in den Tabellen angegebenen Verhältnis mit dem Polymergranulat und evtl. Additiven vermischt und auf einem Doppelschnecken-Extruder (Typ Leistritz LSM 30/34) bei Temperaturen von 230 bis 260 °C eingearbeitet. Der homogenisierte Polymerstrang wurde abgezogen, im Wasserbad gekühlt und anschließend granuliert.

Nach ausreichender Trocknung wurden die Formmassen auf einer Spritzgießmaschine (Typ Toshiba IS 100 EN) bei Massetemperaturen von 240 bis 270 °C zu Prüfkörpern verarbeitet und anhand des UL 94-Tests (Underwriter Laboratories) auf Flammwidrigkeit geprüft und klassifiziert. Die Brennbarkeit der Prüfkörper wurde durch Bestimmung des Sauerstoffindex (LOI nach ASTM D 2863-77) beurteilt.

Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse der Vergleichsbeispiele, in denen Phosphinsäuresalze als alleinige Flammschutzmittelkomponenten in PBT, PET sowie in PA 6 und ABS eingesetzt wurden.

Die Ergebnisse der Beispiele, in denen Phosphinsäuresalze in Kombination mit erfindungsgemäßen stickstoffhaltigen Verbindungen ausgeprüft wurden, sind in den

Tabellen 2 bis 8 aufgelistet. Alle Mengenangaben sind als Gew.-% aufgeführt und beziehen sich auf das fertige Polymercompound einschließlich Flammschutzausrüstung.

Tabelle 1: Vergleichsbeispiele. Aluminiumsalze von Phosphinsäuren als alleinige Flammschutzmittelkomponente in PBT, PET, PA 6 und ABS.

Polymer	MEPAL [%]	DMPAL [%]	MPPAL [%]	AO 1 [%]	AO 2 [%]	GL [%]	Klasse nach UL 94 (1,5 mm)	LOI [%]
202 01/	15			0,15	0,2		V1	48,5
PBT- GV				0,15	0,2		VO°)	49,5
PBT-GV	20	- 20					VO	46,0
PBT-GV		20	20	0,15	0,2		VO	50,0
PBT- GV		ļ	20	0,10	10,2		V2	
PBT	10		<del></del>				VO	
PBT	15				6.6		V2	30,0
PET- GV	5			0,15	0,2		VO	36,5
PET- GV	10			0,15	0,2	<u> </u>		
PET	5			0,15	0,2		V2	28,0
PET	10			0,15	0,2	<u> </u>	V0	41,5
	15					0,5	V0	31,0
PA 6							n.k.°°)	52,5
ABS_	30			<del></del>			n.k.°°)	
PP	30					<u></u>		

<sup>°)</sup> Klasse auch bei Prüßkörpern mit einer Dicke von 0,8 mm erreicht.

m) n.k. = nicht klassifizierbar

Tabelle 2:
Beispiele. Alumimiumsalze der Phosphinsäuren in Kombination mit stickstoffhaltigen
Synergisten in PBT-GV.

MEPAL [%]	DMPAL [%]	MPPAL [%]	Synergist	Menge Synergist [%]	AO 1 [%]	AO 2 [%]	Klasse nach UL 94 (1,5 mm)	LOI [%]
			Alleration	10	0,15	0,2	VO	41,0
15			Allantoin			0,2	VO	41,0
10	an experience y anique year.	magnetic control of the second	- Benzoguanamin	5	0,15		V0*)	the second section is
			Benzoguanamin	10	0,15	0,2	<del></del>	-
15	<del> </del>		Glycoluril	10	0,15	0,2	. V0	41,5
10			Hamstoffcyanurat	5	0,15	0,2	V0	44,0
10				6	0,15	0,2	V1	48,0
8		ļ	Melamincyanurat	10	0,15	0,2	V0*)	49,5
10			Melamincyanurat	10	0,15	0,2	Von	50,0
15			Melamincyanurat				VO	44,0
	10		Melamincyanurat	10		1 02	VO	48,5
	1	10	Melamincyanurat	10	0,15	0,2		33,5
40			Melaminphosphat	5	0,15	0,2	VO	
10			Melaminphosphat		0,15	0,2	V0	28.0
10			TPS-THEIC	15	0,15	0,2	V1 <sup>*)</sup>	31.
5			TPS-THEIC	10	0,15	0,2	V1	41,0
10				10	0,15	0,2	V0")	48,
15		'	TPS-THEIC	10				

<sup>\*)</sup> Klasse auch bei Prüfkörpern mit einer Dicke von 0,8 mm erreicht.

Tabelle 3: Beispiele. MEPAL in Kombination mit stickstoffnaltigen Synergisten in PBT.

Synergist	Menge Synergist [%]	AO 1 [%]	AO 2 [%]	Klasse nach UL 94 (1,5 mm)	LOI [%]
Chrolugil	7	0.15	0,2	<b>∀0°</b> )	33,5
	5	·	0.2	V2	25,0
		-		V0	34,0
	7		-	V0	36,5
	Glycoluril Melamincyanurat	Synergist [%]  Glycoluril 7  Melamincyanurat 5  Melamincyanurat 7	Synergist [%]  [%]  Glycoluril 7 0,15  Melamincyanurat 5 0,15  Melamincyanurat 7 0,15	Synergist   [%]	Synergist   [%]   [%]   UL 94   (1,5 mm)

<sup>&</sup>quot;) Klasse auch bei Prüfkörpern mit einer Dicke von 0,8 mm erreicht.

Tabelle 4:
Beispiele. MEPAL in Kombination mit stickstoffhaltigen Synergisten in PET-GV.

MEPAL [%]	Synergist	Menge Synergist [%]	AO 1 [%]	AO 2 [%]	Klasse nach UL 94 (1,5 mm)	LOI [%]
e	Benzoguanamin	B	0,15	0,2	V2	34,0
6		A	0,15	0,2	V2	29,0
6	Glycoluril	20		0,2	VO	32,5
6	Melamincyanurat	4	0,15			
6	Melaminphosphat	Ą	0,15	0,2	V2	35,5

Tabelle 5: Beispiele. MEPAL in Kombination mit stickstoffnaltigen Synergisten in PET.

MEPAL [%]	Synergist	Menge Synergist [%]	AO 1 [%]	AO 2 [%]	Klasse nach UL 94 (1,5 mm)	LOI [%]
	Besses (anamin	<u>A</u>	0,15	0,2	V2	27,5
6	Benzoguanamin	A	0,15	0,2	₩2	26,5
පි	Glycoluril	حي		<del>}</del>	V2	27,0
6	Melamincyanurat	4	0,15	0,2	48	21,0

Tabelle 6: Beispiele. MEPAL in Kombination mit stickstoffhaltigen Synergisten in PA 6.

MEPAL [%]	Synergist	Menge Synergist [%]	Klasse nach UL 94 (1,5 mm)
6	Benzoguanamin	8	V2
8		8	V0
8	Melamincyanurat	8	VO
8	Melaminphosphat	0	1 0

Tabelle 7: Beispiele. MEPAL in Kombination mit stickstoffnaltigen Synergisten in ABS.

MEPAL [%]	Synergist	Menge Synergist	Klasse nach UL 94 (1,5 mm)	LOI [%]
i P	Desperience	15	V2	33,5
15	Benzoguanamin	15	N3	37,0
15	Glycoluril		V2	39,0
15	Harnstoffcyanurat	15		36.5
15	Melamincyanurat	15	V1	- 50,5

Tabelle 8: Beispiele. MEPAL in Kombination mit stickstoffhaltigen Synergisten in PP.

MEPAL [%]	Synergist	Menge Synergist [%]	Klasse nach UL 94 (1,5 mm)
56	Benzoguanamin	10	V2
20		10	V2
20	Glycoluril		V2
20	Melamincyanurat	10	1

Aus den Beispielen geht hervor, daß stickstoffhaltige Verbindungen in der erfindungsgemäßen Kombination mit Alkalisalzen der Phosphinsäuren eine sehr gute flammhemmende Wirkung zeigen. Die Menge an Phosphinsäuresalzen bezogen auf das fertige Polymercompound, die nötig ist, um eine V0- oder V1- oder V2-Einstufung zu erreichen, kann in der synergistischen Kombination deutlich verringert werden.

### Patentansprüche

1. Synergistische Flammschutzmittel-Kombination für thermoplastische Polymere, insbesondere für Polyester, enthaltend als Komponente A ein Phosphinsäuresalz der in der Beschreibung definierten Formeln (I) und/oder ein Diphosphinsäuresalz der Formel (II) und/oder deren Polymere, worin

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>

C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, linear oder verzweigt;

R<sup>3</sup>

C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylen, linear oder verzweigt;

C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylen, -Alkylarylen, -Arylalkylen;

M

Calcium-, Aluminium-, Zink-, vorzugsweise Aluminium-lonen;

m

2 oder 3;

n

1 oder 2

bedeuten,

und als Komponente B eine Stickstoffverbindung der in der Beschreibung definierten Formeln (III) bis (VIII) oder ein Gemisch hiervon, worin

Wasserstoff,  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl,  $C_5$ - $C_{16}$ -Cycloalkyl oder -Alkylcycloalkyl, möglicherweise substituiert mit einer Hydroxy- oder einer  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkyl-Funktion,  $C_2$ - $C_8$ -Alkenyl,  $C_1$ - $C_8$ -Alkexy, -Acyl, -Acyloxy,  $C_6$ - $C_{12}$ -Aryl sowie -O- $\mathbb{R}^4$  und -N( $\mathbb{R}^4$ ) $\mathbb{R}^5$  oder N-alicyclisch oder N-aromatisch bedeuten, mit der Maßgabe, daß  $\mathbb{R}^4$  bis  $\mathbb{R}^6$  nicht gleichzeitig Wasserstoff sind,

 $R^7$  bis  $R^{11}$  die gleichen Gruppen kennzeichnen wie  $R^4$  bis  $R^6$ , mit Ausnahme der Substituenten -N( $R^4$ ) $R^5$ , N-alicyclisch und N-aromatisch.

 Flammschutzmittel-Kombination gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Komponente B um Benzoguanamin, Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, Allantoin, Glycoluril, Melamincyanurat, Melaminphosphat, Dimelaminphosphat, Melaminpyrophosphat und Harnstoffcyanurat handelt.

- 3. Verwendung einer Flammschutzmittel-Kombination gemäß Anspruch 1 oder 2 zur flammfesten Ausrüstung von thermoplastischen Polymeren, bevorzugt von technischen Kunststoffen der Art Polystyrol-HI, Polyphenylenether, Polyamide, Polyester, Polycarbonate und Blends oder Polyblends vom Typ ABS oder PC/ABS, insbesondere von Polyestern.
- 4. Verwendung einer Flammschutzmittel-Kombination gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente A und B unabhängig voneinander jeweils in einer Konzentration von 1 bis 30, vorzugsweise von 3 bis 20, insbesondere von 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das fertige Polymercompound, eingesetzt werden.
- 5. Thermoplastische Kunststoff-Formmasse, enthaltend eine Flammschutzmittel-Kombination gemäß Anspruch 1 oder 2.
- 6. Thermoplastische Kunststoff-Formmasse gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Kunststoff um technische Kunststoffe der Art Polystyrol-HI, Polyphenylenether, Polyamide, Polyester, Polycarbonate und Blends oder Polyblends vom Typ ABS oder PC/ABS handelt.
  - 7. Thermoplastische Kunststoff-Formmasse gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Kunststoff um Polyester handelt.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER 1PC 6 CO8K5/5313 CO8K5/34 C08L67/00 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) **C08K** IPC 6 Documentation searched other than munimum documentation to the einent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Relevant to claim No. Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages 1.5.7 EP 0 699 708 A (HOECHST) 6 March 1996 cited in the application see claims 1-3 1,3,5,7 FR 2 422 698 A (PENNWALT) 9 November 1979 see claims 1,2,10 1,5,7 US 3 594 347 A (LAZARUS ET AL.) 20 July 1971 see column 2, line 19 - line 42; claims 1,6,12,20 1.7 DE 22 52 258 A (HOECHST) 9 May 1974 A cited in the application see page 5, paragraph 4; claim 1; examples Potent family members are listed in amount. Further documents are based in the continuation of bon C. T' later document published after the international filting date or priority date and not in conflict with the application but " Special categories of cited documents: cited to understand the principle or theory underlying the "A" document defining the general code of the art which is not "X" document of puricular relevance; the claimed invention considered to be of particular relevance earlier document but published on or after the international connect be commerced novel or commer be commerced to involve on inventors map when the document is taken alone filing dots "Y" document of personal relevance, the dained invention . C. cocrament negica with grow conten on bucuth crounts) or connot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docucarrier or other cascard reason (as specified) ments, such combination bring obvious to a person stilled "O" document releaving to an oral discioners, use, enhibition or IN ESS CAL other mesons 'a' document member of the sums potent family Comment published grass to the international filing date but later then the priority date cleaned Date of mailing of the international search report Date of the actual complesion of the international ceases - 4. Ca 97 16 July 1997 Authorized officer Nome and mailing contrast of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentian 2 NL - 2280 HV Ripowitt Engel, S Tcl. (+31-70) 300-2000, Tr. 31 651 epo ni.

For (+31-70) 340-3016

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 97/01664

		PC1/EP 9//01004		_
	DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	<u> </u>		_
	where appropriate, of the relevant purious	Relev	ant to daim No.	
Constant.	ED 8 896 568 A (HOECHST) 9 January 1980		1,2,5	
•	cited in the application see claims 1-3			
	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 182 (C-1184), 29 March 1994 & JP 05 339417 A (ASAMI CHEM IND CO LTD), 21 December 1993, see abstract & DATABASE WPI Section Ch, Week 0494 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A13, AN 94-031907 see abstract		1,7	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 420 (C-1093), 5 August 1993 & JP 05 086254 A (ASAHI CHEM CO LTD.), 6 April 1993, see abstract & DATABASE WPI Section Ch, Week 9318 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A18, AN 93-149347			
	see abstract			
			-	
			•	
		•		

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

PCT/EP 97/01664

Patent document ated in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 699708 A	06-03-96	DE 4430932 A JP 8073720 A	07-03-96 19-03-96
FR 2422698 A	09-11-79	US 4180495 A BE 875530 A DE 2915116 A GB 2021598 A JP 55007878 A NL 7900148 A US 4208321 A US 4208322 A	25-12-79 31-07-79 25-10-79 05-12-79 21-01-80 16-10-79 17-06-80
US 3594347 A	20-07-71	NONE	00000000000000
DE 2252258 A	09-05-74	AT 336895 B AU 476909 B AU 6171973 A BE 806521 A CA 1021086 A CH 555869 A FR 2204659 A GB 1433210 A JP 49074736 A NL 7314432 A US 3900444 A ZA 7308245 A	25-05-77 07-10-76 24-04-75 25-04-74 15-11-77 15-11-74 24-05-74 22-04-76 18-07-74 29-04-74 19-08-75 25-09-74
EP 6568 A	09-01-80	DE 2827867 A JP 55005979 A	17-01-80 17-01-80

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 CO8K5/5313 CO8K5/34 CO8L67/00

Noch der Internationalen Potenthlassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

#### B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikabonssystem und Klassifikabonssymbole)
IPK 6 COSK

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüstzoss gehörende Verössentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gehiete sallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evil. verwendete Suchbegriffe)

Kategorie*	Bezeichnung der Verössentlichung, soweit ersorderlich unter Angobe der in Betrocht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 699 708 A (HOECHST) 6.März 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-3	1,5,7
A	FR 2 422 698 A (PENNWALT) 9. November 1979 siehe Ansprüche 1,2,10	1,3,5,7
A	US 3 594 347 A (LAZARUS ET AL.) 20.Juli 1971 siehe Spalte 2, Zeile 19 - Zeile 42; Ansprüche 1,6,12,20	1,5,7
A	DE 22 52 258 A (HOECHST) 9.Mai 1974 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 5, Absatz 4; Anspruch 1; Beispiele	1,7
	-/	

Weitere Veröffentheitungen and der Fortssteung von Feld C zu	Siehe Anhang Potentiemilie
*Besunder Kanagunas von angelektenen Varöllendichungen :  'A" Veröllendichung, die den allgemeinen Stand der Technik deliniert, cher sicht als besunden bedeutung anzuschen im  'E" älunes Dechament, das jeduch and am oder nach dem internationalen  Amerideschum veröllendicht worden tal  'L' Veröllendichung, die genignet ist, annen Prioritänanspruch sweifelhalt ar-  terienen zu lanen, oder durch die das Veröffendichungsdatum eines  cod nehr die der einem anderen bewonderen Grund angegeben in (wie  cod aufer die der einem anderen bewonderen Grund angegeben in (wie  "P" Veröffendichung, die sieh auf eine smindlicht Offenbarung,  eine Ramabung, eine Austalbung oder andere Malinahmen beweht  "P" Veröffendichung, die sieh auf eine smindlicht Offenbarung,  eine Ramabung, eine Austalbung oder andere Malinahmen beweht  "P" Veröffendichung, die vor dem internationalen Ameridedoum, ober anch  dem beunspruchten Prioritändamm veröffendicht worden int	'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedrufting die beinehtet berinderischer Tätigheit beruhend bedriehtet berinden, wenn die Veröffendichung mit einer oder mehreren anderen Veröffendichungen dieser Kotegone in Verbindung gebrocht wird und diese Verbindung für anen Fochmann naheliegend ist diese Veröffendichung die Mitglied derselben Potentfornilie ist
Datum des Absoldus as des internationales Recharding	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
16.Juli 1997	2 1. 90. J.
Name und Postenechnik der Internationale Recherchenbehörde	Bevollmächtister Bediensteter
Europäinchez Potenzonnt, P.B. 5818 Potenziaco 2 NL - 2280 HV Rijowiji Tel. (+31-70) 340-2040, Tn. 31 651 epo nl. Fore (+31-70) 349-1016	Engel, S

PCT/EP 97/01664

	PCI/EP		9//01004	
	ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	i Data	Ansprech Nr.	
(Fortrettung	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommen	den Teste	Ampreca N.	
vicious.	EP 0 006 568 A (HOECHST) 9. Januar 1980		1,2,5	
	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN  PATENT ABSTRACTS OF JAPAN  vol. 018, no. 182 (C-1184), 29.März 1994  & JP 05 339417 A (ASAHI CHEM IND CO LTD),  21.Dezember 1993,  siehe Zusammenfassung  & DATABASE WPI  Section Ch, Week 0494  Derwent Publications Ltd., London, GB;		1.7	
<b>A</b>	Class Al3, AN 94-051907 siehe Zusammenfassung  PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 420 (C-1093), 5. August 1993 & JP 05 086254 A (ASAHI CHEM CO LTD.), 6. April 1993, siehe Zusammenfassung & natarase WPI		1,5	
	Section Ch. Week 9318 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class Al8, AN 93-149347 siehe Zusammenfassung			
		-		

# INTERNATIONALER RECHERCHIENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Potentformitie gehören

PCT/EP 97/01664

Im Recherchanbericht	Datum der Veröffentlichung	Mitghed(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 699708 A	06-03-96	DE 4430932 A JP 8073720 A	07-03-96 19-03-96
FR 2422698 A	09-11-79	US 4180495 A BE 875530 A DE 2915116 A GB 2021598 A JP 55007878 A NL 7900148 A US 4208321 A US 4208322 A	25-12-79 31-07-79 25-10-79 05-12-79 21-01-80 16-10-79 17-06-80 17-06-80
US 3594347 A	20-07-71	KEINE	
DE 2252258 A	09-05-74	AT 336895 B AU 476909 B AU 6171973 A BE 806521 A CA 1021086 A CH 555869 A FR 2204659 A GB 1433210 A JP 49074736 A NL 7314432 A US 3900444 A ZA 7308245 A	25-05-77 07-10-76 24-04-75 25-04-74 15-11-77 15-11-74 24-05-74 22-04-76 18-07-74 29-04-74 19-08-75 25-09-74
EP 6568 . A	09-01-80	DE 2827867 A JP 55005979 A	17-01-80 17-01-80